

JP07187612/PN_

AN 1995-090807 [--- WPIDS

CR 1995-090806 L

DNC C1995-041094

TI Composite metal oxide powder contg. at least two kinds of metal -- is composed of at least six-sided polyhedral particles having a narrow size distribution useful as fillers, pigments and polishing powders.

IN KOIKE, H; MOHRI, M; UMEDA, T

PA (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

PI WO 9504701 A1 19950216 (199512)* JA 54p

RW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

W: CA CN KR RU US

EP 666239 A1 19950809 (199536) EN 34p

R: CH DE FR GB IT LI NL

JP 07187612 A 19950725 (199538) 19p <--

EP 666239 A4 19960207 (199639)

CN 1114502 A 19960103 (199739)

US 5688480 A 19971118 (199801) 21p

EP 666239 B1 19980408 (199818) EN 36p

R: CH DE FR GB IT LI NL

DE 69409497 E 19980514 (199825)

JP 07187612 A 19950725 (199538) 19p <--
 JP 07187613 A 19950725 (199538) 23p
 EP 666238 A4 19960221 (199641)
 CN 1114502 A 19960103 (199739)
 CN 1114503 A 19960103 (199739)
 EP 666238 B1 19990113 (199907) EN

R: CH DE FR GB IT LI NL

DE 69415957 E 19990225 (199914)
 RU 2127221 C1 19990310 (200023)
 RU 2137715 C1 19990920 (200036)

ADT WO 9504700 A1 WO 1994-JP1329 19940811; EP 666238 A1 EP 1994-922359
 19940811, WO 1994-JP1329 19940811; JP 07187612 A JP 1994-209210 19940809;
 JP 07187613 A JP 1994-209211 19940809; EP 666238 A4 EP 1994-922359
 ; CN 1114502 A CN 1994-190682 19940811; CN 1114503 A CN 1994-190683
 19940811; EP 666238 B1 EP 1994-922359 19940811, WO 1994-JP1329 19940811;
 DE 69415957 E DE 1994-615957 19940811, EP 1994-922359 19940811, WO
 1994-JP1329 19940811; RU 2127221 C1 WO 1994-JP1329 19940811, RU
 1995-110881 19940811; RU 2137715 C1 WO 1994-JP1330 19940811, RU
 1995-109868 19940811

FDT EP 666238 A1 Based on WO 9504700; EP 666238 B1 Based on WO 9504700; DE
 69415957 E Based on EP 666238, Based on WO 9504700; RU 2137715 C1 Based on
 WO 9504701

PRAI JP 1993-304639 19931109; JP 1993-220715 19930811; JP 1993-249924
 19930909; JP 1993-294528 19931028; JP 1993-307425 19931112; WO
 1994-JP1330 19940811

AN 1995-090806 [12] WPIDS

CR 1995-090807 [12]

AB WO 9504700 A UPAB: 20000801

A powder of a metal oxide but not of alpha-alumina, is constituted of at
 least six-sided polyhedral particles and has a number-average particle
 dia. of 0.1-300 micron and a particle size distribution of 10 or less
 (pref. 5 or less) measured as D90/D10.

D10 and D90 represent the particle dias. corresponding to the
 integrated amt. of, respectively, 10% and 90%, as determined from the
 finer particle size in the cumulative size distribution curve for the
 particles constituting the powder.

A method of producing the above-mentioned powder is also described.

USE - The powder is used as a material for oxide ceramics, fillers,
 pigments, polishing powders and for producing single crystals.

ADVANTAGE - The powder has a reduced content of aggregated particles,
 a narrow particle size distribution and uniform particle shape.

Dwg.0/6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-187612

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 13/14	Z			
13/32				
C 0 1 F 17/00	B	9040-4G		
C 0 1 G 25/00				

C 0 4 B 35/ 00 B

審査請求 未請求 請求項の数65 F D (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-209210	(71) 出願人	00002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成6年(1994)8月9日	(72) 発明者	毛利 正英 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-220715	(72) 発明者	小池 宏信 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(32) 優先日	平5(1993)8月11日	(72) 発明者	梅田 鉄 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)
(31) 優先権主張番号	特願平5-294528		
(32) 優先日	平5(1993)10月28日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平5-304639		
(32) 優先日	平5(1993)11月9日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合金属酸化物粉末およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】6面以上の多面体形状を有する粒子からなり、数平均粒径が0.1 μ m以上500 μ m以下であり、粉末を構成する粒子の累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積90%の粒径をそれぞれD10、D90としたとき、D90/D10が10以下である粒度分布を有する、二種以上の金属元素を含む複合金属酸化物粉末とその製造方法。

【効果】機能材料や構造材料に用いる金属酸化物系セラミックスの原料用の複合金属酸化物粉末、フィラーや顔料など分散状態で使用される複合金属酸化物粉末、あるいは単結晶製造用の原料用の複合金属酸化物粉末として使用できる。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】6面以上の多面体形状を有する粒子からなり、数平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下であり、粉末を構成する粒子の累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積90%の粒径をそれぞれD10、D90としたとき、 $D90/D10$ が10以下である粒度分布を有する、二種以上の金属元素を含む複合金属酸化物粉末。

【請求項2】数平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下であり、 $D90/D10$ が5以下である請求項1記載の複合金属酸化物粉末。

【請求項3】請求項2において、凝集粒子径を一次粒子



(ここで、MA、MB及びMCはそれぞれ同一または相異なった一種以上の金属元素を表す。但し、MA、MB及びMCがいずれも同一ではない。)で表されるガーネット構造を有する複合金属酸化物粉末。

【請求項8】MAが銅、マグネシウム、カルシウム、希土類元素、ビスマス、マンガンから選ばれる一種以上の元素であり、MB及びMCが同一または相異なって、亜鉛、スカンジウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、チタン、ジルコニウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルから選ばれる一種以上の元素である、請求項7記載の複合金属酸化物粉末。

【請求項9】MAが希土類元素、MB及びMCがアルミニウムである請求項8記載の複合金属酸化物粉末。

【請求項10】MAがジスプロシウム、MB及びMCがアルミニウムである請求項8記載の複合金属酸化物粉末。

【請求項11】MAが希土類元素、MB及びMCが鉄である請求項8記載の複合金属酸化物粉末。

【請求項12】MAがイットリウムである請求項11記載の複合金属酸化物粉末。

【請求項13】MAがガドリニウムである請求項11記載の複合金属酸化物粉末。

【請求項14】MAがジスプロシウムである請求項11記載の複合金属酸化物粉末。

【請求項15】金属酸化物固溶体粉末が、酸化ジルコニウムと酸化イットリウムとの固溶体である、請求項6記載の複合金属酸化物粉末。

【請求項16】6面以上の多面体形状を有する粒子からなり、数平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下であるイットリウムアルミニウムガーネット粉末。

【請求項17】請求項16において、イットリウムアルミニウムガーネット粉末を構成する粒子の累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積90%の粒径をそれぞれD10、D90としたとき、 $D90/D10$ が10以下である粒度分布を有するイットリウムアルミニウムガーネット粉末。

径で除した値が1~6である複合金属酸化物粉末。

【請求項4】数平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下である、請求項3記載の複合金属酸化物粉末。

【請求項5】二種以上の金属元素が、アルカリ金属のみからなる組み合わせを除くものである、請求項1、2、3、4または65記載の複合金属酸化物粉末。

【請求項6】複合金属酸化物粉末が、金属酸化物固溶体粉末である請求項1、2、3、4または65記載の複合金属酸化物粉末。

【請求項7】請求項5において、一般式(I)

【化1】

【請求項18】請求項16または17において、イットリウムの一部が希土類元素、クロム、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる一種以上によって置換されているイットリウムアルミニウムガーネット粉末。

【請求項19】酸化イットリウム及び/または加熱により酸化イットリウムを生成する酸化イットリウム前駆体、並びに、酸化アルミニウム及び/または加熱により酸化アルミニウムを生成する酸化アルミニウム前駆体の混合物を、下記の(1)~(3)から選ばれるガスの一種を含有する雰囲気ガス中で焼成して得られる6面以上の多面体形状を有する粒子からなるイットリウムアルミニウムガーネット粉末。

(1) ハロゲン化水素

(2) 分子状ハロゲンと水蒸気から調製される成分

(3) 分子状ハロゲン

【請求項20】イットリウムの一部が希土類元素、クロム、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる一種以上によって置換されている請求項19記載のイットリウムアルミニウムガーネット粉末。

【請求項21】雰囲気ガスが、ハロゲン化水素ガスを1体積%以上、分子状ハロゲンを1体積%以上、または分子状ハロゲンを1体積%以上と水蒸気を0.1体積%以上とから調製される成分ガスを含有するものである請求項19記載のイットリウムアルミニウムガーネット粉末。

【請求項22】(1)のハロゲン化水素が塩化水素または臭化水素、(2)または(3)の分子状ハロゲンが塩素または臭素である請求項19記載のイットリウムアルミニウムガーネット粉末。

【請求項23】金属酸化物及び/または金属酸化物前駆体の二種以上の混合粉末、或いは二種以上の金属元素を含む金属酸化物前駆体粉末を、下記の(1)~(3)から選ばれるガスの一種を含有する雰囲気ガス中で焼成することを特徴とする二種以上の金属元素を含む複合金属酸化物粉末の製造方法。

(1) ハロゲン化水素

(2) 分子状ハロゲンと水蒸気から調製される成分

(3)

(3) 分子状ハロゲン

【請求項 2 4】 雰囲気ガス中に含有されるガスがハロゲン化水素である請求項 2 3 記載の方法。

【請求項 2 5】 ハロゲン化水素が塩化水素、臭化水素またはヨウ化水素である請求項 2 4 記載の方法。

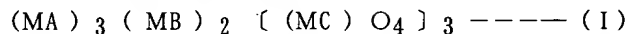
【請求項 2 6】 雰囲気ガス中のハロゲン化水素の濃度が 1 体積%以上である請求項 2 4 記載の方法。

【請求項 2 7】 雰囲気ガス中に含有されるガスが分子状ハロゲン及び水蒸気から調製される成分である請求項 2 3 記載の方法。

【請求項 2 8】 分子状ハロゲンが塩素、臭素またはヨウ素である請求項 2 7 記載の方法。

【請求項 2 9】 分子状ハロゲン及び水蒸気から調製される成分が、雰囲気ガスに対し分子状ハロゲン 1 体積%以上及び水蒸気 0. 1 体積%以上から調製される成分ガスである請求項 2 7 記載の方法。

【請求項 3 0】 雰囲気ガス中に含有されるガスが分子状ハロゲンであり、該分子状ハロゲンが塩素、臭素または



(ここで、MA、MB 及び MC はそれぞれ同一または相異なった一種以上の金属元素を表す。但し、MA、MB 及び MC がいずれも同一ではない。) で表されるガーネット構造を有する複合金属酸化物粉末である請求項 3 3 記載の方法。

【請求項 3 6】 MA が銅、マグネシウム、カルシウム、希土類元素、ビスマス、マンガンから選ばれる一種以上の元素であり、MB 及び MC が同一または相異なって、亜鉛、スカンジウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、チタン、ジルコニウム、ケイ素、ゲルマニウム、錫、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルから選ばれる一種以上の元素である請求項 3 5 記載の方法。

【請求項 3 7】 MA がイットリウム、MB 及び MC がアルミニウムである請求項 3 6 記載の方法。

【請求項 3 8】 MA が一部イットリウム以外の希土類元素で置換されたイットリウムと、MB 及び MC がアルミニウムである請求項 3 6 記載の方法。

【請求項 3 9】 イットリウム以外の希土類元素がテルビウム、ジスプロシウムである、請求項 3 8 記載の製造方法。

【請求項 4 0】 MA がジスプロシウム、MB 及び MC がアルミニウムである請求項 3 6 記載の方法。

【請求項 4 1】 MA が希土類元素、MB 及び MC が鉄である請求項 3 6 記載の方法。

【請求項 4 2】 希土類元素がイットリウム、ガドリニウムまたはジスプロシウムである請求項 4 1 記載の方法。

【請求項 4 3】 金属酸化物固溶体粉末が、酸化ジルコニウムと酸化イットリウムの固溶体粉末である、請求項 3 4 記載の方法。

【請求項 4 4】 金属酸化物及び／または金属酸化物前駆

体ヨウ素であり、雰囲気ガス中の該分子状ハロゲンの濃度が 1 体積%以上である請求項 2 3 記載の方法。

【請求項 3 1】 金属酸化物及び／または金属酸化物前駆体の二種以上の混合粉末、或いは二種以上の金属元素を含む金属酸化物前駆体粉末の嵩密度が、理論密度の 4 0 %以下である請求項 2 3 記載の方法。

【請求項 3 2】 複合金属酸化物粉末が、焼成される金属酸化物及び／または金属酸化物前駆体の二種以上の混合粉末、或いは二種以上の金属元素を含む金属酸化物前駆体粉末の存在していた場所に得られる請求項 2 3 記載の方法。

【請求項 3 3】 二種以上の金属元素が、アルカリ金属のみからなる組み合わせを除くものである請求項 2 3 記載の方法。

【請求項 3 4】 得られる複合金属酸化物粉末が、金属酸化物固溶体粉末である請求項 2 3 記載の方法。

【請求項 3 5】 複合金属酸化物粉末が、一般式 (I)

【化 2】

体の二種以上の混合粉末、或いは二種以上の金属元素を含む金属酸化物前駆体粉末を、種晶の存在下に、下記の (1) ~ (3) から選ばれるガスの一種を含有する雰囲気ガス中で焼成することを特徴とする二種以上の金属元素を含む複合金属酸化物粉末の製造方法。

(1) ハロゲン化水素

(2) 分子状ハロゲンと水蒸気から調製される成分

(3) 分子状ハロゲン

【請求項 4 5】 雰囲気ガス中に含有されるガスがハロゲン化水素である請求項 4 4 記載の方法。

【請求項 4 6】 ハロゲン化水素が塩化水素、臭化水素またはヨウ化水素である請求項 4 5 記載の方法。

【請求項 4 7】 雰囲気ガス中のハロゲン化水素ガスの濃度が 1 体積%以上である請求項 4 5 記載の方法。

【請求項 4 8】 雰囲気ガス中に含有されるガスが分子状ハロゲン及び水蒸気から調製される成分である請求項 4 4 記載の方法。

【請求項 4 9】 分子状ハロゲンが塩素、臭素またはヨウ素である請求項 4 8 記載の方法。

【請求項 5 0】 分子状ハロゲン及び水蒸気から調製される成分が、雰囲気ガスに対し分子状ハロゲン 1 体積%以上及び水蒸気 0. 1 体積%以上から調製される成分ガスである請求項 4 8 記載の方法。

【請求項 5 1】 雰囲気ガス中に含有されるガスが分子状ハロゲンであり、該分子状ハロゲンが塩素、臭素またはヨウ素であり、雰囲気ガス中の該分子状ハロゲンの濃度が 1 体積%以上である請求項 4 4 記載の方法。

【請求項 5 2】 金属酸化物及び／または金属酸化物前駆体の二種以上の混合粉末、或いは二種以上の金属元素を含む金属酸化物前駆体粉末及び種晶の嵩密度が理論密度の 4 0 %以下である請求項 4 4 記載の方法。

(4)

【請求項53】複合金属酸化物粉末が、焼成される金属酸化物及び／または金属酸化物前駆体の二種以上の混合粉末、或いは二種以上の金属元素を含む金属酸化物前駆体粉末の存在していた場所に、成長して得られる請求項44記載の方法。

【請求項54】2種以上の金属元素が、アルカリ金属の



(ここで、MA、MB及びMCはそれぞれ同一または相異なった一種以上の金属元素を表す。但し、MA、MB及びMCがいずれも同一ではない。)で表されるガーネット構造を有する複合金属酸化物粉末である請求項54記載の方法。

【請求項57】MAが銅、マグネシウム、カルシウム、希土類元素、ビスマス、マンガンから選ばれる一種以上の元素であり、MB及びMCが同一または相異なって、亜鉛、スカンジウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、チタン、ジルコニウム、ケイ素、ゲルマニウム、錫、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルから選ばれる一種以上の元素である請求項56記載の方法。

【請求項58】MAがイットリウム、MB及びMCがアルミニウムである請求項57記載の方法。

【請求項59】MAが一部イットリウム以外の希土類元素で置換されたイットリウムと、MB及びMCがアルミニウムである請求項57記載の方法。

【請求項60】イットリウム以外の希土類元素がテルビウム、ジスプロシウムである、請求項59記載の製造方法。

【請求項61】MAがジスプロシウム、MB及びMCがアルミニウムである請求項57記載の方法。

【請求項62】MAが希土類元素、MBおよびMCが鉄である請求項57記載の方法。

【請求項63】希土類元素がイットリウム、ガドリニウムまたはジスプロシウムである請求項62記載の方法。

【請求項64】金属酸化物固溶体粉末が、酸化ジルコニウムと酸化イットリウムの固溶体である、請求項55記載の方法。

【請求項65】凝集粒子径を一次粒子径で除した値が1～3である請求項3記載の複合金属酸化物粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、機能材料や構造材料としての酸化物系セラミックスの原料粉末として使用され、フィラーや顔料など分散状態で使用される、あるいは単結晶製造の原料粉末や溶射用の原料粉末等に使用される複合金属酸化物粉末で、二種以上の金属元素を含む複合金属酸化物粉末の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】機能材料や構造材料としての酸化物系セラミックスは、通常、金属酸化物粉末を原料とし、成形

みからなる組み合わせを除くものである請求項44記載の方法。

【請求項55】得られる複合金属酸化物粉末が、金属酸化物固溶体粉末である請求項44記載の方法。

【請求項56】複合金属酸化物粉末が、一般式(I)



工程、焼結工程を経て製造されるが、原料として用いられる金属酸化物粉末の特性は、製造工程、および製品セラミックスの機能や物性に大きな影響を与える。従って、利用目的に適するように精密に制御された粉体特性を有する複合金属酸化物粉末が強く望まれている。また、磁性微粉やフィラー、顔料等のように、複合金属酸化物粉末を分散状態で利用する場合、個々の粒子の特性が直接反映されるため、粉末の特性制御はさらに重要である。複合金属酸化物の種類や利用形態によって、複合金属酸化物粉末に要求される特性は種々であるが、共通していることは、金属酸化物粒子の粒径が揃っていること、即ち粒度分布が狭いこと、及び一次粒子どおしの結合が弱いこと、すなわち凝集が少なく、分散性がよいことである。

【0003】複合金属酸化物として例えば、イットリウムアルミニウムガーネットは、狭義には一般式が $[Y_3Al_5O_{12}]$ で表される複合金属酸化物であり、広義には前記したようにそのイットリウムの一部分がセリウム、ネオジム、テルビウム等で置換されたものをいい、オプトエレクトロニクス母材として有用である。例えば、イットリウムの一部分がネオジムで置換されたイットリウムアルミニウムガーネット単結晶はレーザー発振材料として用いられ、またイットリウムの一部分がセリウム、テルビウム等で置換された結晶粒子は蛍光体等に用いられている。

【0004】イットリウム鉄ガーネット $[Y_3Fe_5O_{12}]$ で代表される希土類鉄ガーネット類 $[R_3Fe_5O_{12}]$ (Rは希土類元素)、或いは希土類、鉄の一部が他の金属で置換されたガーネット類は、マイクロ波用磁性材料、光磁気効果を利用する部品の材料として有用である。

【0005】金属酸化物固溶体としては例えば、酸化ジルコニウムと、イットリウム、マグネシウム、カルシウム、セリウム、或いはスカンジウム、イッテルビウム等の希土類元素から選ばれる一種以上の金属の酸化物との固溶体は、高温材料やイオン導電材料、圧電材料等に用いられる材料として有用であり、焼結体用原料、溶射用原料として用いられている。

【0006】そしてこれらの複合金属酸化物は従来、液相法、気相法、固相法、水熱合成法、フラックス法等により製造されているが、凝集粒の発生や、目的物の広い粒度分布、不純物の除去、粒子径の制御等の点での問題があり、必ずしも満足なものでなく、また上記した方法

(5)

自体についても操作の複雑さや制御の困難さ等の反応条件の問題、装置状の問題、原料コスト上の問題等があった。従って凝集粒子が少なく粒度分布の狭い複合金属酸化物粉末の開発、そしてかかる複合金属酸化物粉末を得るための汎用的にしかも工業的にも有利な製造方法の開発が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、機能材料や構造材料に用いる金属酸化物系セラミックスの原料用の複合金属酸化物粉末、フィラーや顔料など分散状態で使用される複合金属酸化物粉末、あるいは単結晶製造用や溶射用の原料用の複合金属酸化物粉末として好適に使用できる、凝集粒子が少なく、粒度分布の狭い、粒子形状の揃った二種以上の金属元素を含む複合金属酸化物粉末を提供しようとするものであり、また種々の該粉末において汎用的に適用することができ、しかも工業的に優れた製造方法を提供しようとするものである。これらの、そして他の目的及び効果は以下の記載から明らかとなる。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、複合金属酸化物につき検討を重ねた結果、特定雰囲気ガス中で原料化合物を焼成する方法によって上記した凝集粒子が少なく、粒度分布の狭い、粒子形状の揃った二種以上の金属元素を含む複合金属酸化物粉末が得られること、及び該方法が種々の金属酸化物に汎用的に適用可能であり、しかも工業的にも優れた方法であることを見だし、さらに検討を加えて本発明を完成した。

【0009】本発明はつぎの発明からなる。

〔1〕6面以上の多面体形状を有する粒子からなり、数平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下であり、粉末を構成する粒子の累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積90%の粒径をそれぞれD10、D90としたとき、 $D90/D10$ が10以下である粒度分布を有する、二種以上の金属元素を含む複合金属酸化物粉末。

【0010】〔2〕6面以上の多面体形状を有する粒子からなり、数平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下であるイットリウムアルミニウムガーネット粉末。

【0011】〔3〕酸化イットリウム及び／または加熱により酸化イットリウムを生成する酸化イットリウム前駆体、並びに、酸化アルミニウム及び／または加熱により酸化アルミニウムを生成する酸化アルミニウム前駆体の混合物を、下記の(1)～(3)から選ばれるガスの一種を含有する雰囲気ガス中で焼成して得られる6面以上の多面体形状を有する粒子からなるイットリウムアルミニウムガーネット粉末。

(1) ハロゲン化水素

(2) 分子状ハロゲンと水蒸気から調製される成分

(3) 分子状ハロゲン

【0012】〔4〕金属酸化物及び／または金属酸化物

前駆体の二種以上の混合粉末、或いは二種以上の金属元素を含む金属酸化物前駆体粉末を、下記の(1)～

(3)から選ばれるガスの一種を含有する雰囲気ガス中で焼成することを特徴とする二種以上の金属元素を含む複合金属酸化物粉末の製造方法。

(1) ハロゲン化水素

(2) 分子状ハロゲンと水蒸気から調製される成分

(3) 分子状ハロゲン

【0013】〔5〕金属酸化物及び／または金属酸化物前駆体の二種以上の混合粉末、或いは二種以上の金属元素を含む金属酸化物前駆体粉末を、種晶の存在下に、下記の(1)～(3)から選ばれるガスの一種を含有する雰囲気ガス中で焼成することを特徴とする二種以上の金属元素を含む複合金属酸化物粉末の製造方法。

(1) ハロゲン化水素

(2) 分子状ハロゲンと水蒸気から調製される成分

(3) 分子状ハロゲン

【0014】以下に本発明について詳しく説明する。本発明の複合金属酸化物粉末は、二種以上の金属元素を含み、かつ該二種以上の金属元素と酸素との化合物である。本発明において二種以上の金属元素を含む複合金属酸化物粉末とは金属元素と酸素の化合物の二種以上が固溶した金属酸化物固溶体を含むものである。

【0015】本発明方法は、金属酸化物および／または金属酸化物前駆体の二種以上の混合粉末、或いは二種以上の金属を含む金属酸化物前駆体粉末を、種晶の存在下、または非存在下に、(1)ハロゲン化水素、(2)分子状ハロゲン及び水蒸気から調製される成分、(3)分子状ハロゲンから選ばれるガスの一種を含有する雰囲気ガス中で焼成することにより二種以上の金属元素を含む複合金属酸化物粉末を製造する方法である。

【0016】原料としての金属酸化物前駆体とは、焼成による分解反応や酸化反応等によって、一種あるいは二種以上の金属元素と酸素から成る金属酸化物を生成するものを言い、例えば、金属水酸化物、金属含水酸化物、金属オキシ水酸化物、金属オキシハロゲン化物等を挙げることができる。

【0017】本発明に用いることのできる種晶とは、複合金属酸化物の結晶成長の核となるものを意味し、該種晶を核としてそのまわりに複合金属酸化物が成長する。この機能を有するものであれば種晶は特に限定されるものではないが、好ましくは生成物である複合金属酸化物、金属酸化物固溶体を挙げることができる。

【0018】原料粉末に種晶を添加する方法は特に限定されず、例えば、ボールミル、超音波分散等の混合方法を用いることができる。

【0019】上記した、原料としての金属酸化物粉末および／または金属酸化物前駆体粉末の二種以上の混合粉末、あるいは原料としての二種以上の金属を含む金属酸化物前駆体粉末、さらにそれら原料に種晶を添加した粉

(6)

末を、総称して原料金属酸化物粉末等と称する。

【0020】本発明の二種以上の金属元素を含む複合金属酸化物粉末は、アルカリ金属のみからなる組み合わせを除く二種以上の金属元素と酸素とからなる複合金属酸化物あるいは金属元素と酸素の化合物の二種以上が固溶



(ここで、MA、MB及びMCはそれぞれ同一または相異なった一種以上の金属を表す。但し、MA、MB及びMCがいずれも同一でない。)で表されるガーネット構造を有する複合金属酸化物を例示することができる。

【0022】上記の一般式(I)において、具体的には、MAは銅、マグネシウム、カルシウムや、スカンジウム、イットリウム、ランタン等の希土類元素、ピスマス、マンガンから選ばれる一種以上の元素であり、MB及びMCは、同一または相異なった、亜鉛、スカンジウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、チタン、ジルコニウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルから選ばれる一種以上の元素を挙げることができる。

【0023】但し、金属元素MA、MB、MCのイオン半径によってガーネット構造を、一般的にとり得ない場合もある。

【0024】より具体的には、例えば、MAがイットリウム、MB及びMCがともにアルミニウムである複合金属酸化物、MAが一部をイットリウム以外の希土類元素で置換されたイットリウム、MB及びMCがともにアルミニウムである複合金属酸化物としてイットリウムアルミニウムガーネット、MAがジスプロシウム、MB及びMCがともにアルミニウムである複合金属酸化物としてジスプロシウムアルミニウムガーネット等のアルミニウムガーネットを挙げることができる。

【0025】また、MAがイットリウム、MB及びMCがともに鉄である複合金属酸化物としてイットリウム鉄ガーネット、MAがガドリニウムあるいはジスプロシウム、MB及びMCがともに鉄である複合金属酸化物としてそれぞれガドリニウム鉄ガーネット、ジスプロシウム鉄ガーネット等の鉄ガーネットを挙げることができる。

【0026】MA、MB及びMCの金属元素それぞれが二種以上からなるガーネット等を挙げることができる。

【0027】本発明方法において、原料金属酸化物粉末等は、公知の方法で製造される粉末を用いることができ、特に限定されるものではない。例えば、液相法で製造された金属酸化物粉末または金属酸化物前駆体粉末、または気相法や固相法で製造された金属酸化物粉末を用いることができる。

【0028】本発明方法においては、原料金属酸化物粉末等を、雰囲気ガスの全体積に対してハロゲン化水素を1体積%以上、好ましくは5体積%以上、より好ましくは10体積%以上含有する雰囲気ガス中にて焼成する。ハロゲン化水素としては、塩化水素、臭化水素、ヨウ化

した金属酸化物固溶体である。

【0021】かかる複合金属酸化物粉末としては、一般式(I)

【化4】

水素、フッ化水素のいずれか一種または二種以上を用いることができる。好ましくは塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素が挙げられる。

【0029】雰囲気ガス中のハロゲン化水素以外の成分、所謂希釈ガスとしては、窒素、或いはアルゴン等の不活性ガス、水素、水蒸気または空気を用いることができる。ハロゲン化水素を含有する雰囲気ガスの圧力は特に限定されず、工業的に用いられる範囲において任意に選ぶことができる。

【0030】ハロゲン化水素に代えて、分子状ハロゲン及び水蒸気から調製される成分を含有する雰囲気ガス中にて焼成することもできる。ここで分子状ハロゲンとしては、分子状の塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のいずれか一種または二種以上を用いることができる。好ましくは塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0031】該成分は、雰囲気ガスの全体積に対して、分子状ハロゲンを通常1体積%以上、好ましくは5体積%以上、より好ましくは10体積%以上と、水蒸気を通常0.1体積%以上、好ましくは1体積%以上、より好ましくは5体積%以上とから調製されるものである。

【0032】また、ハロゲン化水素に代えて分子状ハロゲンを用いることもできる。原料金属酸化物粉末等を、雰囲気ガスの全体積に対して、分子状ハロゲンを通常1体積%以上、好ましくは5体積%以上、より好ましくは10体積%以上含有する雰囲気ガス中で焼成する。ここで分子状ハロゲンとしては分子状の塩素、臭素、ヨウ素のいずれか一種または二種を用いることができる。

【0033】雰囲気ガス中の分子状ハロゲン及び水蒸気から調整される成分ガス、または分子状ハロゲン以外の成分、所謂希釈ガスとしては、窒素、或いはアルゴン等の不活性ガス、水素、水蒸気または空気を用いることができる。反応系の圧力は特に限定されず、工業的に用いられる範囲において任意に選ぶことができる。

【0034】雰囲気ガスの各成分の供給源や供給方法は特に限定されない。例えば、雰囲気ガスの各成分の供給源としては、通常、ボンベガスを用いることができる。また、ハロゲン化アンモニウム等のハロゲン化合物、あるいは、塩化ビニル重合体等のハロゲン含有高分子化合物等の蒸発や分解を利用して、ハロゲン化水素や分子状ハロゲンを含む雰囲気ガスを調製することもできる。原料の金属酸化物粉末等と、ハロゲン化合物あるいはハロゲン含有高分子化合物等を混合したものを焼成炉内で焼成することによって雰囲気ガスを調製してもよい。

【0035】ハロゲン化水素や分子状ハロゲンは、ボン

(7)

ベ等から直接焼成炉内に供給することが操業の点で好ましい。雰囲気ガスの供給方法としては、連続方式または回分方式のいずれでも用いることができる。

【0036】本発明の方法によれば、原料金属酸化物粉末等を、上記の雰囲気ガス中で焼成することにより、この原料金属酸化物粉末等と雰囲気ガスとの作用によって、原料金属酸化物粉末等の存在していた場所に、複合金属酸化物が成長し、凝集粒子でなく、粒度分布の狭い複合金属酸化物粉末が生成する。したがって、例えば、原料金属酸化物粉末等を容器等に充填して、雰囲気ガス中で焼成を行うだけで、目的とする複合金属酸化物粉末を得ることができる。

【0037】本発明において用いる原料金属酸化物粉末等は、いわゆる粉末であればよく、理論密度に対する嵩密度は40%以下であることが好ましい。理論密度に対する嵩密度が40%を越えるような成形体等を焼成すると、焼成の過程で焼結反応が進行し、複合金属酸化物粉末を得るためには、粉砕が必要となり、粒度分布の狭い複合金属酸化物粉末は得られない場合がある。

【0038】適切な焼成温度は、目的とする複合金属酸化物の種類、雰囲気ガスに含有されるハロゲン化水素、分子状ハロゲン、或いは分子状ハロゲン及び水蒸気から調製される成分の濃度並びに焼成時間にも依存するので、必ずしも限定されないが、好ましくは500℃以上1500℃以下である。より好ましくは600℃以上1400℃以下である。焼成温度が500℃未満の場合は、目的とする二種以上の金属元素を含む複合金属酸化物粉末を得ることが困難となり、あるいは焼成に時間を要し、焼成温度が1500℃を越えると生成する複合金属酸化物粉末中に凝集粒子が多くなる傾向があり、好ましくない。

【0039】適切な焼成時間は、目的とする複合金属酸化物の種類、雰囲気ガスに含有されるハロゲン化水素、分子状ハロゲン、或いは分子状ハロゲン及び水蒸気から調整される成分の濃度並びに焼成温度にも依存するので、必ずしも限定されないが、好ましくは1分以上、より好ましくは10分以上で、目的とする金属酸化物が得られる時間の範囲で選ばれる。焼成温度が高いほど焼成時間は短くてよい。

【0040】原料粉末に種晶を添加した原料金属酸化物粉末等を焼成する場合、複合金属酸化物は該種晶を核としてそのまわりに成長するので、種晶を用いない場合と比べて焼成温度を下げることができ、また焼成時間を短くすることができる。

【0041】焼成装置は必ずしも限定されず、いわゆる焼成炉を用いることができる。焼成炉はハロゲン化水素、分子状ハロゲンに腐食されない材質で構成されていることが望ましく、さらには雰囲気を調整できる機構を備えていることが望ましい。また、ハロゲン化水素スや分子状ハロゲン等の酸性ガスを用いるので、焼成炉には

気密性があることが好ましい。工業的には連続方式で焼成することが好ましく、例えば、トンネル炉、ロータリーキルン或いはプッシャー炉等を用いることができる。

【0042】焼成工程の中で用いられる原料金属酸化物粉末等を充填する容器の材質としては、酸性の雰囲気中で反応が進行するので、アルミナ製、石英製、耐酸レンガ、グラファイト或いは白金等の貴金属製のルツボやボート等の容器を用いることが望ましい。

【0043】原料粉末に種晶を添加して、複合金属酸化物粉末を製造する場合、種晶の粒径及び添加量を変えることにより、生成物である複合金属酸化物粉末の粒径、粒度分布を制御することができる。例えば、種晶の添加量を増加することにより、生成複合金属酸化物粉末の粒径を小さくすることができる。また、種晶として粒径の小さなものを用いると、生成する複合金属酸化物粉末の粒径を小さくすることができる。

【0044】上記の製造方法によって、図面に示されるように、凝集粒子でない、粒度分布の狭い、粒径の揃った、二種以上の金属元素を含む複合金属酸化物粉末を得ることができ、また粒径を制御することができる。

【0045】用いる原料或いは製造条件によっては凝集粒子であったり、凝集粒子を含むこともあるが、その場合においても凝集は軽度なものであり、簡単な解砕を行うことによって容易に凝集粒子でない複合金属酸化物粉末を製造することができる。

【0046】また、用いる原料或いは製造条件によっては、目的とする二種以上の金属元素を含む複合金属酸化物粒子の他に、副生成物、或いは未反応の原料酸化物等が残存することがあるが、その場合においても残存量はわずかなものであり、適切な反応条件を選ぶことにより、または簡単な洗浄等の分離を行うことによって、容易に目的とする複合金属酸化物粉末を製造することができる。

【0047】本発明の方法によって得られる複合金属酸化物粉末は、その数平均粒径は必ずしも限定されないが、一般的には0.1~500 μm 、通常0.1 μm ~300 μm 程度のものを得ることができる。

【0048】また、本発明の方法によって得られる複合金属酸化物粉末は、その粒度分布として、累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積90%の粒径をそれぞれD10、D90としたとき、D90/D10の値は、10以下、好ましくは5以下のものを得ることができる。

【0049】一方、遠心沈降法やレーザー回折散乱法により粒度分布を測定した場合、該方法による粒度分布は凝集粒子の粒度分布である。該方法による粒度分布が狭くても、粉末が凝集粒子より構成されていると、分散性が悪く、工業用原料としては好ましくない。本発明においては粉末の凝集性の基準として、その一次粒子径を走査型電子顕微鏡による写真から数平均として求め（数平均粒子径）、これと凝集粒子径（累積粒度分布の累積5

(8)

0%の粒径、D50とする)とを比較して評価する。すなわち、凝集粒子径を一次粒子径で除した値により凝集の程度を評価する。凝集粒子径を一次粒子径で除した値が1の場合は、凝集粒子が全く無い理想的な場合であるが、実際の粉末においては1を超えており、6以下であるならば、工業用原料として好適に使用することができる。

【0050】本発明の方法によって、凝集粒子径を一次粒子径で除した値が、好ましくは1~6、より好ましくは1~3、さらに好ましくは1~2の複合金属酸化物粉末を得ることができる。また、該複合金属酸化物粉末を構成する粒子は6面以上の多面体形状を有するものであり、通常は6~60面、好ましくは6~30面を有する。

【0051】以下に本発明の複合金属酸化物粉末について、より具体的に示す。本発明のイットリウムアルミニウムガーネット粉末は、該粉末を構成する粒子の集合体であり、該粒子の形状及び粒径が揃っていることが特徴である。形状は、6面以上の多面体形状を有する。用いられる原料及び焼成の条件によっても異なるが、添付される図面(写真)から明らかなように、形状と粒径のよく揃った立方体または球形に近い8面以上の多面体形状を有する。

【0052】また、本発明のイットリウムアルミニウムガーネット粉末はその粒径及び粒度分布が特定の範囲に制御されている。粒径は通常、1 μ m程度から数100 μ m程度の範囲で制御されており、この制御は、例えば、前述した本発明方法における原料及び焼成の条件を選ぶことによりなされる。

【0053】単結晶製造用の原料粉末としては粒径の大きなものが適しているが、この目的に適したものととして、好ましくは20 μ m以上、より好ましくは約50 μ m以上の粒子を主成分とするイットリウムアルミニウムガーネット粉末を選ぶことができる。すなわち、上記した製造方法は、この単結晶用途に適した平均粒径が比較的に大きいイットリウムアルミニウムガーネット粉末を工業的に有利な工程で製造することができるものである。

【0054】本発明のイットリウムアルミニウムガーネット粉末は、その粒度分布として、累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積90%の粒径をそれぞれD10、D90としたとき、D90/D10比が10以下、好ましくは5以下であるものを容易に得ることができる。さらに、凝集粒子径を一次粒子径で除した値が好ましくは1~3、より好ましくは1~2のものを容易に得ることができる。

【0055】このため、本発明のイットリウムアルミニウムガーネット粉末は、原料の粒径、均質性、分散性等に特性が左右される蛍光体への使用に適するものとなっている。

【0056】本発明のイットリウム鉄ガーネット粉末、ガドリニウム鉄ガーネット粉末等の鉄ガーネット粉末は、該粉末を構成する粒子の集合体であり、該粒子の形状及び粒径が揃っていることが特徴である。形状は、8面以上の多面体形状を有し、その粒径及び粒度分布が特定の範囲に制御されている。粒径は通常、1 μ m程度から数100 μ m程度の範囲で制御されており、この制御は、例えば、前述した本発明方法における原料及び焼成の条件を選ぶことによりなされる。

【0057】本発明の鉄ガーネット粉末は、その粒度分布として、累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積90%の粒径をそれぞれD10、D90としたとき、D90/D10比が10以下、好ましくは5以下であるものを容易に得ることができる。さらに、凝集粒子径を一次粒子径で除した値が好ましくは1~3、より好ましくは1~2のものを容易に得ることができる。

【0058】本発明の酸化イットリウム酸化ジルコニウム固溶体粉末は、該粉末を構成する粒子の集合体であり、該粒子の形状及び粒径が揃っていることが特徴である。形状は、8面以上の多面体形状を有し、その粒径及び粒度分布が特定の範囲に制御されている。粒径は、通常、0.1 μ m程度から数10 μ m程度の範囲で制御されており、この制御は、例えば、前述した本発明方法における原料及び焼成の条件を選ぶことによりなされる。

【0059】本発明により、従来にない、凝集粒子でなく粒度分布の狭い、各種の二種以上の金属元素を含む複合金属酸化物粉末を得ることができる。得られる二種以上の金属元素を含む複合金属酸化物は均質な多面体粒子の集合体であり、機能材料や構造材料に用いる金属酸化物系セラミックスの原料、フィラーや研磨材、顔料、或いは単結晶製造用や溶射用の原料等の用途に広く用いることができるものである。また、種晶の粒径や添加量を選ぶことにより、前述した特徴を有し、かつ、任意に制御された粒径の複合金属酸化物を得ることができる。

【0060】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本発明における、各種の測定はつぎのようにして行った。

【0061】1. 金属酸化物粉末の数平均粒径
金属酸化物粉末の走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製、T-300型)写真を写し、その写真から80ないし100個の粒子を選び出して画像解析を行い、円相当径の平均値とその分布を求めた。円相当径とは、面積が等しい真円の直径に換算した値をいう。

【0062】2. 金属酸化物粉末の粒度分布測定
粒度分布は、レーザー散乱法を測定原理とするマスターサイザー(マルバルーン社製)あるいは、レーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所製、SALD-1100)を用いて測定した。金属酸化物粉末をポリアクリル

(9)

酸アンモニウム水溶液あるいは、50重量%のグリセリン水溶液に分散させて測定し、累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積50%、累積90%の粒径を、それぞれD10、D50、D90とし、D50の値を凝集粒径とし、粒度分布の尺度として、D90/D10の値を求めた。

【0063】3. 金属酸化物粉末の結晶相

金属酸化物粉末の結晶相をX線回折法（（株）リガク製、RAD-C）によって求めた。4. 金属酸化物粉末のBET比表面積

金属酸化物粉末のBET比表面積をフローソーブII

（マイクロメリティックス社製）によって測定した。

5. 金属酸化物粉末の組成分析

金属酸化物粉末を例えばリン酸/硫酸の混酸に溶解させた後、セイコー社製高周波誘導結合プラズマ装置SPS1200-VRを用いて測定した。

【0064】塩化水素ガスは鶴見ソーダ（株）製のボンベ塩化水素ガス（純度99.9%）および塩化アンモニウム（和光純薬、試薬特級）の分解ガスを用いた。塩化アンモニウムの分解ガスを用いる場合は、塩化アンモニウムをその昇華温度以上に加熱して得られた塩化アンモニウム昇華ガスを炉芯管内に導入することにより雰囲気ガスを調製した。塩化アンモニウムは1100℃では完全に分解し、体積%でそれぞれ塩化水素ガス33体積%、窒素ガス17体積%、水素ガス50体積%の雰囲気となった。塩素ガスは藤本産業（株）製のボンベ塩素ガス（純度99.4%）を用いた。

【0065】臭化水素ガスは臭化アンモニウム（和光純薬、試薬特級）の分解ガスを用いた。臭化アンモニウムをその昇華温度以上に加熱して得られた臭化アンモニウム昇華ガスを炉芯管内に導入することにより雰囲気ガスを調製した。臭化アンモニウムは1100℃では完全に分解し、体積%でそれぞれ臭化水素ガス33体積%、窒素ガス17体積%、水素ガス50体積%の雰囲気となった。

【0066】ヨウ化水素ガスはヨウ化アンモニウム（和光純薬、試薬特級）の分解ガスを用いた。ヨウ化アンモニウムをその昇華温度以上に加熱して得られたヨウ化アンモニウム昇華ガスを炉芯管内に導入することにより雰囲気ガスを調製した。ヨウ化アンモニウムは1100℃では完全に分解し、体積%でそれぞれヨウ化水素ガス25体積%、窒素ガス16体積%、水素ガス52体積%、さらにヨウ化水素の分解によって生じるヨウ素（I、I₂）6体積%の雰囲気となった。

【0067】原料金属酸化物粉末等を、アルミナ製あるいは白金製の容器に充填した。ただし、ハロゲンガスを用いる場合はアルミナ製容器に充填した。充填深さは5mmとした。

【0068】焼成は通常、石英製炉芯管あるいはアルミナ製炉芯管を用いた管状炉（（株）モトヤマ製）で行っ

た。空気ガスあるいは窒素ガスを流通させつつ、昇温速度を300℃/時間～500℃/時間の範囲で昇温し、雰囲気導入温度になったとき雰囲気ガスを導入した。

【0069】雰囲気ガス濃度の調整は、流量計によりガス流量の調整によって行った。雰囲気ガスの流量は、線流速を20mm/分に調整した。雰囲気ガスの全圧はすべて1気圧であった。

【0070】所定の温度に到った後はその温度にて所定の時間保持した。これをそれぞれ保持温度（焼成温度）および保持時間（焼成時間）と称する。所定の保持時間の経過後、自然放冷して目的とする金属酸化物粉末を得た。水蒸気分圧は水の温度による飽和水蒸気圧変化により制御し、水蒸気は空気ガスあるいは窒素ガスにより焼成炉へ導入した。

【0071】実施例1

酸化イットリウム粉末（純度99.9%、中心粒径0.4μm、日本イットリウム（株）製）3.387g、およびγ型酸化アルミニウム（住友化学工業（株）製、AKP-G15）2.683gをイソプロピルアルコール（和光純薬（株）製、試薬特級）100gに入れ、超音波分散させながら10分間攪拌混合した後、エバポレーターおよび真空乾燥器によって、イソプロピルアルコールを除去し、酸化イットリウム-酸化アルミニウム混合粉末を得た。この粉末を白金製容器に充填した。嵩密度は理論密度の12%であった。ついで、石英製炉芯管に入れ、窒素ガスを室温から線流速20mm/分で流通させながら、300℃/時間で昇温し、400℃となった時点で、塩化水素濃度が100体積%である雰囲気ガスに切り替え、線流速20mm/分で流通させながら、1100℃で60分間焼成した後自然放冷して、イットリウムアルミニウムガーネット粉末を得た。焼成後の白金製容器内の粉末の重量は焼成前の86重量%であった。得られた粉末は、X線回折による分析の結果、Y₃Al₅O₁₂で示されるイットリウムアルミニウムガーネットであり、それ以外のピークは見られなかった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、このイットリウムアルミニウムガーネット粉末は8以上の面を有する多面体の粒子からなり、数平均粒径は40μmであった。粒度分布測定による凝集粒径（D50）は52μmであり、D90/D10の値は2と狭い粒度分布を示した。また、凝集粒子径を数平均粒子径で除した値は1.3であった。結果は表1に示す。得られた粉末の電子顕微鏡写真を図1に示す。また、粒度分布を図2に、X線回折結果を図3に示した。

【0072】実施例2

実施例1のγ型酸化アルミニウムをα型酸化アルミニウム（住友化学工業（株）製、AKP-50）2.549gにかえたこと以外は、実施例1と同一の方法によって酸化イットリウム-酸化アルミニウム混合粉末を得た。この粉末の嵩密度は理論密度の17%であった。つい

(10)

で、実施例1と同一の方法によって、イットリウムアルミニウムガーネット粉末を得た。得られた粉末は、X線回折による分析の結果、 $Y_3Al_5O_{12}$ で示されるイットリウムアルミニウムガーネットであり、それ以外のピークは見られなかった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、このイットリウムアルミニウムガーネット粉末は立方体またはその角が欠落した形状を有する多面体の粒子からなり、数平均粒径は $38\mu m$ であった。粒度分布測定による凝集粒径(D_{50})は $47\mu m$ であり、 D_{90}/D_{10} の値は3と狭い粒度分布を示した。また、凝集粒子径を数平均粒子径で除した値は1.2であった。結果を表1に示す。得られた粉末の電子顕微鏡写真を図4に示す。また、粒度分布を図5に、X線回折結果を図6に示した。

【0073】実施例3

実施例1において、塩化水素濃度100体積%の雰囲気ガスかわりに、塩素濃度30体積%、水蒸気濃度10体積%及び窒素濃度60体積%の雰囲気ガスを用いたこと以外は、実施例1と同一の方法によってイットリウムアルミニウムガーネット粉末を得た。結果を表1に示す。

【0074】実施例4

実施例1において、塩化水素濃度100体積%の雰囲気ガスかわりに、塩素濃度100体積%の雰囲気ガスとし、焼成温度を $1150^\circ C$ としたこと以外は実施例1と同一の方法でイットリウムアルミニウムガーネット粉末を得た。得られた粉末の電子顕微鏡写真を図7に示す。結果は表1に示す。

【0075】実施例5

実施例1の原料である酸化イットリウム-酸化アルミニウム混合粉末を、空气中 $1200^\circ C$ で3時間焼成し、種晶を得た。この種晶は、X線回折による分析の結果、 $Y_3Al_5O_{12}$ で示されるイットリウムアルミニウムガーネットの他、 $YAlO_3$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 等のピークが見られた。該種晶を、実施例1の原料である酸化イットリウム-酸化アルミニウム混合粉末に3重量%添加して、種晶を添加した原料粉末を得た。添加方法は、原料粉末および種晶をイソプロピルアルコール中で超音波分散させたスラリーをエバポレーターおよび真空乾燥器によって乾燥させることによって行った。この種晶を添加した原料粉末を用いて実施例1と同一の方法によってイットリウムアルミニウムガーネット粉末を得た。得られたイットリウムアルミニウムガーネット粉末は、X線回折による分析の結果、 $Y_3Al_5O_{12}$ で示されるイットリウムアルミニウムガーネットであり、それ以外のピークは見られなかった。結果を表1に示す。得られた粉末の電子顕微鏡写真を図8に示す。

【0076】実施例6

実施例1の原料である酸化イットリウム-酸化アルミニウム混合粉末を、空气中 $1400^\circ C$ で3時間焼成し、種

晶を得た。この種晶はX線回折による分析の結果、 $Y_3Al_5O_{12}$ で示されるイットリウムアルミニウムガーネットの他に、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 等のピークが見られた。該種晶を用いたこと以外は実施例5と同一の方法でイットリウムアルミニウムガーネット粉末を得た。結果は表1に示す。得られた粉末の電子顕微鏡写真を図9に示す。

【0077】実施例7

酸化イットリウム粉末(日本イットリウム(株)製、純度99.9重量%、平均粒径 $0.4\mu m$)3.387gと酸化アルミニウム粉末(住友化学工業(株)製、商品名AKP-G15、 γ 型アルミナ、純度99.99重量%)2.952gにイソプロピルアルコール100gを加えて湿式混合した後、溶媒除去により酸化イットリウム-酸化アルミニウム混合粉末(混合比Y:A1=3:5.5)を調製し、原料粉末とした。この粉末を白金製容器に充填し、ついで、石英製炉芯管に入れ、窒素ガスを室温から線流速 $20mm/分$ で流通させながら、 $300^\circ C/時間$ で昇温し、 $400^\circ C$ となった時点で、塩化水素濃度が10体積%、窒素濃度90体積%である雰囲気ガスに切り替え、線流速 $20mm/分$ で流通させながら、 $1100^\circ C$ で60分間焼成した後自然放冷して、イットリウムアルミニウムガーネット粉末を得た。結果を表1に示す。

【0078】実施例8

実施例1の原料混合粉末を用いて、焼成温度は $900^\circ C$ としたこと以外は実施例1と同一の方法でイットリウムアルミニウムガーネット粉末を得た。X線回折分析の結果から、得られた粉末はイットリウムアルミニウムガーネットの単相であることが確認された。結果を表1に示した。

【0079】実施例9

実施例2の酸化イットリウム-酸化アルミニウム混合粉末を、予め空气中 $1200^\circ C$ で3時間焼成した。この焼成粉末は、X線回折による分析の結果、 $Y_3Al_5O_{12}$ で示されるイットリウムアルミニウムガーネットの他、 $YAlO_3$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 等のピークが見られた。この焼成粉末は、イットリウムアルミニウムガーネットが既に一部生成しているものであり、すなわちイットリウムアルミニウムガーネットの種晶が含有されている粉末である。該粉末を原料粉末とした以外は、実施例1と同一の方法によってイットリウムアルミニウムガーネット粉末を得た。X線回折分析の結果から、得られた粉末はイットリウムアルミニウムガーネットの単相であり、走査型電子顕微鏡による観察の結果、この粉末は立方体またはその角が欠落した形状を有する多面体の粒子からなっていた。結果を表1に示した。

【0080】実施例10

実施例7の原料粉末をアルミナ製容器に充填し、ついで

(11)

石英製炉芯管に入れ300℃/時間で昇温し、400℃となった時点で臭化アンモニウム昇華分解ガスを導入し、この分解ガス雰囲気中で1100℃で60分間焼成した後自然放冷して、イットリウムアルミニウムガーネット粉末を得た。1100℃において、臭化アンモニウム分解ガスの成分は、臭化水素ガス、窒素、水素であり、その体積比は33:17:50であった。得られた

粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真を図8に示した。X線回折分析の結果から、得られた粉末はイットリウムアルミニウムガーネットの単相であることが確認された。結果を表1に示した。

【0081】

【表1】

	酸化物	焼成条件										粒度分布				粒子形状
		雰囲気ガス (体積%)								保持温度 (℃)	保持時間 (分)	平均粒径 (μm)	凝集粒径			
		HCl	HBr	HI	I ₂	Cl ₂	N ₂	H ₂ O	H ₂				D50 (μm)	数平均 粒径	D90	
実施例 16	Dy ₃ Al ₅ O ₁₂	100							400	1200	60	44	53	1.2	3	多面体
比較例 5	[Dy ₃ Al ₅ O ₁₂]							100	室温	1200	180	0.2	5	24	17	(不定形)
実施例 17	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	10					90		600	1000	60	13	16	1.2	2	多面体
比較例 6	[Y ₃ Fe ₅ O ₁₂]							100	室温	1100	60	0.3	7	22	54	(不定形)
実施例 18	Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂	10					90		600	1000	60	9	13	1.4	4	多面体
比較例 7	[Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂]							100	室温	1200	180	1.5	5	3.2	19	(不定形)
実施例 19	Dy ₃ Fe ₅ O ₁₂	10					90		600	1000	60	7	14	2.0	4	多面体
比較例 8	[Dy ₃ Fe ₅ O ₁₂]							100	室温	1200	180	1.5	5	3.3	23	(不定形)
実施例 20	(Y ₂ O ₃) _{0.95} (ZrO ₂) _{0.05}	100							室温	1200	60	1.0				多面体
比較例 9	(Y ₂ O ₃) _{0.95} (ZrO ₂) _{0.05}								室温	1200	60	<0.1				(不定形)

注：[] 付きの酸化物は、[] 内の酸化物が得られなかったか、または単一相で得られなかった例を示す。

【0082】実施例11

酸化イットリウム粉末(日本イットリウム(株)製、純度99.9重量%、平均粒径0.4 μm)6.436g、酸化テルビウム粉末(関東化学(株)製、純度99.95重量%)0.561gと酸化アルミニウム粉末(住友化学工業(株)製、商品名AKP-G15、 γ 型アルミナ、純度99.99重量%)5.903gにイソ

プロピルアルコール100gを加えて湿式混合した後、溶媒除去により、イットリウムの5原子%をテルビウムで置換した原料混合粉末を調製した。この原料混合粉末を用いたこと以外は実施例1と同一の方法でテルビウム置換イットリウムアルミニウムガーネット粉末を得た。X線回折分析の結果から、得られた粉末はイットリウムアルミニウムガーネットの単相であることが確認され

(12)

た。また、高周波誘導結合プラズマ分析法により、生成粒子は3.2原子%のテルビウムを含有することが確認された。結果を表2に示した。

【0083】実施例12

実施例11において、酸化テルビウム粉末のかわりに酸化ジスプロシウム粉末（日本イットリウム（株）製、純度99.99重量%）0.5595gを用いたこと以外は実施例11と同様にして、イットリウムの5原子%をジスプロシウムで置換した原料混合粉末を調製した。この原料混合粉末を用いたこと以外は実施例1と同一の方法でジスプロシウム置換イットリウムアルミニウムガーネット粉末を得た。得られた粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真を図11に示した。X線回折分析の結果から、得られた粉末はイットリウムアルミニウムガーネットの単相であることが確認された。また、高周波誘導結合プラズマ分析法により、生成粒子は4.5原子%のジスプロシウムを含有することが確認された。結果を表2に示した。

【0084】実施例13

酸化イットリウム粉末（日本イットリウム（株）製、純度99.9重量%、平均粒径0.4 μ m）4.968gと酸化アルミニウム粉末（住友化学工業（株）製、商品名AKP-G15、 γ 型アルミナ、純度99.99重量%）1.181gにイソプロピルアルコール100gを加えて湿式混合した後、溶媒除去により酸化イットリウム-酸化アルミニウム混合粉末（混合比Y:A1=3:1.5）を調製し、原料粉末とした。この原料混合粉末を用いたこと以外は実施例1と同一の方法で焼成した。得られた粉末は、多面体粒子と副生成物からなっていた。X線回折分析の結果から、多面体粒子はイットリウムアルミニウムガーネットであり、副生成物はオキシ塩化イットリウム[YOC1]であることが確認された。洗浄によって容易にYOC1を除去し、イットリウムアルミニウムガーネットを選別することができた。結果を表2に示した。

【0085】実施例14

酸化イットリウム粉末（日本イットリウム（株）製、純度99.9重量%、平均粒径0.4 μ m）2.936gと酸化アルミニウム粉末（住友化学工業（株）製、商品名AKP-G15、 γ 型アルミナ、純度99.99重量%）3.256gにイソプロピルアルコール100gを加えて湿式混合した後、溶媒除去により酸化イットリウム-酸化アルミニウム混合粉末（混合比Y:A1=3:7）を調製し、原料粉末とした。この原料混合粉末を用いたこと以外は実施例1と同一の方法で焼成した。得られた粉末は、多面体粒子と比較的小径の粒子からなっていた。X線回折分析の結果から、多面体粒子はイットリウムアルミニウムガーネットであり、小径の粒子は α -A1₂O₃であることが確認された。分級によって α -A1₂O₃を除去し、イットリウムアルミニウムガーネ

ットを選別することができた。結果を表2に示した。

【0086】実施例15

実施例1の原料粉末を白金製容器に充填し、ついで石英製炉芯管に入れ300℃/時間で昇温し、400℃となった時点でヨウ化アンモニウム昇華分解ガスを導入し、この分解ガス雰囲気中で1200℃で60分間焼成した後自然放冷して、イットリウムアルミニウムガーネット粉末を得た。1200℃において、ヨウ化アンモニウム分解ガスの成分は、ヨウ水素ガス、ヨウ素、窒素、水素であり、その体積比は25:6:16:52であった。X線回折分析の結果から、得られた粉末はイットリウムアルミニウムガーネットの単相であることが確認された。結果を表2に示した。

【0087】比較例1、2

実施例1および2の酸化イットリウム-酸化アルミニウム混合粉末を、空气中、1200℃で3時間焼成して、それぞれ酸化物粉末を得た。得られた酸化物粉末のX線回折による分析の結果、Y₃A1₅O₁₂で示されるイットリウムアルミニウムガーネットの他、YA1C₃、Y₄A1₂O₉、Y₂O₃、A1₂O₃等のピークが見られた。走査型電子顕微鏡による観察の結果、多面体粒子は生成しておらず、粒子の形状は不定形であり、凝集した状態であった。比較例1の粉末の数平均粒子径は0.2 μ mであり、粒度分布測定による凝集粒径(D50)は4 μ mであり、D90/D10の値は15と広い粒度分布を示した。また、凝集粒子径を数平均粒子径で除した値は20であった。結果を表2に示す。比較例1で得られた粉末の電子顕微鏡写真を図12に示す。また、比較例1で得られた粉末の粒度分布を図13に示す。

【0088】比較例3

実施例1の原料混合粉末を空气中で1400℃で焼成した。得られた粉末はX線回折分析の結果、イットリウムアルミニウムガーネットを主相とするものの、YA1O₃、 α -A1₂O₃、Y₂O₃が認められ、結晶成長も明確ではなく、粒子の形状は不定形であり、凝集した状態であり、粒度分布の揃ったイットリウムアルミニウムガーネットは生成していなかった。結果を表2に示した。

【0089】比較例4

実施例6において、塩化水素濃度100体積%の雰囲気ガスかわりに、空気濃度100体積%の雰囲気ガスをを用いて室温から導入したこと以外は、実施例6と同一の方法で焼成して酸化物粉末を得た。得られた酸化物粉末のX線回折による分析の結果、Y₃A1₅O₁₂で示されるイットリウムアルミニウムガーネットの他、YA1O₃、Y₄A1₂O₉、Y₂O₃、A1₂O₃等のピークが見られた。走査型電子顕微鏡による観察の結果、多面体粒子は生成しておらず、粒子の形状は不定形であり、凝集した状態であった。結果を表2に示す。

【0090】

(13)

【表2】

	酸化物	焼成条件										粒度分布					粒子形状
		雰囲気ガス (体積%)								雰囲気ガス		数平均粒径	凝集粒径	D90 D10			
		HCl	HBr	HI	I ₂	Cl ₂	N ₂	H ₂ O	H ₂								
						空気	導入温度 (℃)	保持温度 (℃)	保持時間 (分)	数平均 粒径 (μm)	凝集粒径 (μm)						
実施例 11	Y _{1.2} TbAlO ₁₂	100							400	1100	60	30	39	4	多面体		
実施例 12	Y _{1.2} DyAlO ₁₂	100							400	1100	60	33	42	3	多面体		
実施例 13	Y ₃ AlO ₁₂	100							400	1100	60	35			多面体		
実施例 14	Y ₂ AlO ₁₂	100							400	1100	60	45			多面体		
実施例 15	Y ₂ AlO ₁₂		25	6		16		52	400	1200	60	9	11	4	多面体		
比較例 1	[Y ₃ AlO ₁₂]							100	室温	1200	180	0.2	4	20	15	(不定形)	
比較例 2	[Y ₃ AlO ₁₂]							100	室温	1200	180	0.2	4	20	33	(不定形)	
比較例 3	[Y ₃ AlO ₁₂]							100	室温	1400	180	1	5.2	5.2	39	(不定形)	
比較例 4	[Y ₃ AlO ₁₂]							100	室温	1100	60	0.3	5	16	12	(不定形)	

注：【】付きの酸化物は、【】内の酸化物が得られなかったか、または同一相で得られなかった例を示す。

【0091】実施例16

酸化ジスプロシウム粉末（純度99.99%、日本イットリウム（株）製）、および γ 型酸化アルミニウム（住友化学工業（株）製、AKP-G15）を、ジスプロシウムとアルミニウムのモル比が3:5となるように、それぞれ秤量し、イソプロピルアルコール（和光純薬

（株）製、試薬特級）中で、超音波分散させながら攪拌混合した後、エバポレーターおよび真空乾燥器によって乾燥させて、酸化ジスプロシウム酸化アルミニウム混合粉末を得た。この粉末を白金製容器に充填した。ついで、石英製炉芯管に入れ、窒素ガスを室温から線流速20mm/分で流通させながら、300℃/時間で昇温し、400℃となった時点で、塩化水素ガス濃度100

体積%である雰囲気ガスに切り替え、線流速20mm/分で流通させながら、1200℃で60分間焼成した後自然放冷して、酸化物粉末を得た。得られた粉末は、X線回折による分析の結果、 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ で示されるジスプロシウムアルミニウムガーネットであり、それ以外のピークは見られなかった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、このジスプロシウムアルミニウムガーネット粉末は8以上の面を有する多面体の粒子からなり、数平均粒径は44 μm であった。粒度分布測定による凝集粒径（D50）は53 μm であり、D90/D10の値は3と狭い粒度分布を示した。また、凝集粒子径を数平均粒子径で除した値は1.2であった。結果は表3に示す。得られた粉末の電子顕微鏡写真を図14に示す。

【0092】比較例5

実施例16の酸化ジスプロシウム酸化アルミニウム混合粉末を、空气中、1200℃で3時間焼成して、酸化物粉末を得た。得られた酸化物粉末のX線回折による分析の結果、 $\text{Al}_2\text{Dy}_4\text{O}_9$ 、 AlDyO_3 、 Dy_2O_3 、 Al_2O_3 等のピークが見られ、 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ で示されるジスプロシウムアルミニウムガーネットのピークは見られなかった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、多面体粒子は生成しておらず、粒子の形状は不定形であり、凝集した状態であった。結果は表3に示す。得られた粉末の電子顕微鏡写真を図15に示す。

【0093】イットリウム鉄ガーネット、ガドリニウム鉄ガーネット、ジスプロシウム鉄ガーネットの実施例および比較例を以下に示す。

実施例17

γ 型三酸化二鉄粉末（BET比表面積、34.4 m^2/g ）を、アルミナルツポに充填し、空气中、昇降温速度300℃/時間、1000℃で3時間焼成し、酸化鉄粉末を得た。該粉末のBET比表面積は0.8 m^2/g であった。該酸化鉄粉末、および酸化イットリウム粉末（純度99.9%、中心粒径0.4 μm 、日本イットリウム（株）製）を、イットリウムと鉄のモル比が3:5となるように、それぞれ秤量し、イソプロピルアルコール（和光純薬（株）製、試薬特級）中で、超音波分散させながら攪拌混合した後、エバポレーターおよび真空乾燥器によって乾燥させて、酸化イットリウム酸化鉄混合粉末を得た。この粉末を白金製容器に充填した。ついで、石英製炉芯管に入れ、窒素ガスを室温から線流速20mm/分で流通させながら、300℃/時間で昇温し、600℃となった時点で、塩化水素ガス濃度10体積%、窒素ガス濃度90体積%である雰囲気ガスに切り替え、線流速20mm/分で流通させながら、1000℃で60分間焼成した後自然放冷して、酸化物粉末を得た。得られた粉末は、X線回折による分析の結果、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ で示されるイットリウム鉄ガーネットであり、それ以外のピークは見られなかった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、このイットリウム鉄ガーネット

(14)

粉末は8以上の面を有する多面体の粒子からなり、数平均粒径は $13\mu\text{m}$ であった。粒度分布測定による凝集粒径(D50)は $16\mu\text{m}$ であり、D90/D10の値は2と狭い粒度分布を示した。また、凝集粒子径を数平均粒子径で除した値は1.2であった。結果は表3に示す。得られた粉末の電子顕微鏡写真を図16に示す。

【0094】比較例6

実施例17の酸化イットリウム酸化鉄混合粉末を、空气中、 1100°C で1時間焼成して、酸化物粉末を得た。得られた酸化物粉末のX線回折による分析の結果、 Y_2O_3 および Fe_2O_3 のピークが主であり、 YFeO_3 、および $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ のピークは少量のみ見られた。走査型電子顕微鏡による観察の結果、多面体粒子は生成しておらず、粒子の形状は不定形であり、凝集した状態であった。結果は表3に示す。得られた粉末の電子顕微鏡写真を図17に示す。

【0095】実施例18

γ 型三酸化二鉄粉末(BET比表面積、 $34.4\text{m}^2/\text{g}$)を、アルミナルツボに充填し、空气中、昇降温速度 $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、 1000°C で3時間焼成し、酸化鉄粉末を得た。該酸化鉄粉末、および酸化ガドリニウム粉末(純度99.99%、日本イットリウム(株)製)を、ガドリニウムと鉄のモル比が3:6となるように、それぞれ秤量し、イソプロピルアルコール(和光純薬(株)製、試薬特級)中で、超音波分散させながら攪拌混合した後、エバポレーターおよび真空乾燥器によって乾燥させて、酸化ガドリニウム-酸化鉄混合粉末を得た。該混合粉末を原料粉末として、実施例17と同一の方法で焼成し、酸化物粉末を得た。得られた粉末は、X線回折による分析の結果、 $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ で示されるガドリニウム鉄ガーネットであり、それ以外のピークは見られなかった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、このガドリニウム鉄ガーネット粉末は8以上の面を有する多面体の粒子からなっていた。結果は表3に示す。得られた粉末の電子顕微鏡写真を図18に示す。

【0096】比較例7

実施例18の酸化ガドリニウム酸化鉄混合粉末を、空气中、 1200°C で3時間焼成して、酸化物粉末を得た。得られた酸化物粉末のX線回折による分析の結果、 GdFeO_3 、 Gd_2O_3 および Fe_2O_3 のピークが見られ、 $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ のピークは見られなかった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、多面体粒子は生成しておらず、粒子の形状は不定形であり、凝集した状態であった。結果は表3に示す。得られた粉末の電子顕微鏡写真を図19に示す。

【0097】実施例19

実施例18における酸化ガドリニウム粉末のかわりに酸化ジスプロシウム粉末(純度99.99%、日本イットリウム(株)製)を用いたこと以外は、実施例18と同一の方法で原料粉末を調製し、焼成して、酸化物粉末を

得た。得られた酸化物粉末は、X線回折による分析の結果、 $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ で示されるジスプロシウム鉄ガーネットであり、それ以外のピークは見られなかった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、このジスプロシウム鉄ガーネット粉末は8以上の面を有する多面体の粒子からなっていた。結果は表3に示す。

【0098】比較例8

実施例19の酸化ジスプロシウム酸化鉄混合粉末を、空气中、 1200°C で3時間焼成して、酸化物粉末を得た。得られた酸化物粉末のX線回折による分析の結果、 DyFeO_3 、 Dy_2O_3 および Fe_2O_3 のピークが見られ、 $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ のピークは見られなかった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、多面体粒子は生成しておらず、粒子の形状は不定形であり、凝集した状態であった。結果は表3に示す。

【0099】酸化イットリウム酸化ジルコニウム固溶体粉末の実施例および比較例を以下に示す。

実施例20

オキシ塩化ジルコニウム8水和物(和光純薬 試薬特級)39.2g、及び硝酸イットリウム水溶液(酸化イットリウム換算で $100\text{g}/\text{l}$ 、純度99.9%、日本イットリウム(株)製)28.26gを純水400gに溶解させて、イットリウム塩ジルコニウム塩の水溶液を作製した。21のピーカーにアンモニア水(25重量%、和光純薬 試薬特級)500mlを入れ、攪拌しながら、上記イットリウム塩ジルコニウム塩水溶液を2時間で添加し、中和共沈させて沈澱物を得た。該沈澱物を、濾紙を用いて濾過した後、純水により洗浄し、次いで 100°C で真空乾燥を行って、酸化イットリウム酸化ジルコニウム固溶体前駆体粉末を得た。該前駆体粉末は、焼成して酸化物固溶体粉末とした場合、酸化ジルコニウムが92mol%、酸化イットリウムが8mol%の酸化物固溶体となるものである。該前駆体粉末を白金製容器に充填した。かさ密度は理論密度の15%であった。ついで、石英製炉芯管に入れ、空気ガスを室温から線流速 $20\text{mm}/\text{分}$ で流通させながら、 $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、 400°C となった時点で、塩化水素濃度が100体積%である雰囲気ガスに切り替え、線流速 $20\text{mm}/\text{分}$ で流通させながら、 1200°C で60分間焼成した後自然放冷して、酸化イットリウム酸化ジルコニウム固溶体粉末を得た。走査型電子顕微鏡による観察の結果、この酸化イットリウム酸化ジルコニウム固溶体粉末は8以上の面を有する多面体の粒子からなっていた。結果は表3に示す。得られた粉末の電子顕微鏡写真を図20に示す。

【0100】比較例9

実施例20の酸化イットリウム酸化ジルコニウム固溶体前駆体粉末を、空气中、 1200°C で1時間焼成して、酸化イットリウム酸化ジルコニウム固溶体粉末を得た。走査型電子顕微鏡による観察の結果、多面体粒子は生成

(15)

しておらず、粒子の形状は不定形であり、凝集した状態であった。結果は表3に示す。得られた粉末の電子顕微鏡写真を図21に示す。

【0101】

【表3】

	酸化物	焼成条件										粒度分布				粒子 形状			
		雰囲気ガス (体積%)										数平均 粒径 (μm)	D50 (μm)	数平均 粒径	D90 D10				
		HCl	HBr	HI	I ₂	Cl ₂	N ₂	H ₂ O	H ₂	空	保持 時間 (分)						保持 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	雰囲気ガスの 導入温度 ($^{\circ}\text{C}$)	
実施例 1	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	100										400	1100	60	40	52	1.3	2	多面体
実施例 2	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	100										400	1100	60	38	47	1.2	3	立方体
実施例 3	Y ₃ Al ₅ O ₁₂					30	60	10				400	1150	60	39	46	1.2	4	多面体
実施例 4	Y ₃ Al ₅ O ₁₂					100						400	1150	60	10	24	2.4	4	多面体
実施例 5	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	100										400	1100	60	9	14	1.5	3	多面体
実施例 6	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	100										400	1100	60	4	9	2.4	5	多面体
実施例 7	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	10						90				400	1100	60	8	11	1.4	5	多面体
実施例 8	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	100										400	900	60	40	43	1.1	2	多面体
実施例 9	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	100										400	1100	60	3	6	2.1	5	立方体
実施例 10	Y ₃ Al ₅ O ₁₂		33									400	1100	60	14	21	1.5	3	多面体

【0102】

【発明の効果】本発明の製造方法により、従来にない凝集粒子でなく粒度分布の狭い、粒子の形状および粒径が揃っている、各種の、2種以上の金属元素と酸素からなる複合金属酸化物粉末または金属酸化物固溶体粉末を得ることができる。得られるこれらの金属酸化物粉末は、均質な、6面以上の多面体形状の粒子の集合体であり、累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積90%の粒径をそれぞれD10、D90としたとき、D90/D1

0比が10以下、好ましくは5以下と粒度分布が特定の範囲内に制御されており、上記した用途に広く用いることができるものである。原料として用いる金属酸化物粉末の種類によっては、粒径および形状の揃った多面体の単結晶粒子からなる粉末を得ることができる。種晶の種類や添加量を選ぶことにより、前記した特徴を有し、かつ、10 μm 以下程度の平均粒径の金属酸化物粉末を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で観察されたイットリウムアルミニウムガーネット粉末の粒子構造を示す。図面に代わる写真。倍率1720倍の走査型電子顕微鏡写真。

【図2】実施例1のイットリウムアルミニウムガーネット粉末の粒度分布を表す。

【図3】実施例1のイットリウムアルミニウムガーネット粉末のX線回折結果を表す。

【図4】実施例2で観察されたイットリウムアルミニウムガーネット粉末の粒子構造を示す。図面に代わる写真。倍率1720倍の走査型電子顕微鏡写真。

【図5】実施例2のイットリウムアルミニウムガーネット粉末の粒度分布を表す。

【図6】実施例2のイットリウムアルミニウムガーネット粉末のX線回折結果を表す。

【図7】実施例4で観察されたイットリウムアルミニウムガーネット粉末の粒子構造を示す。図面に代わる写真。倍率3000倍の走査型電子顕微鏡写真。

【図8】実施例5で観察されたイットリウムアルミニウムガーネット粉末の粒子構造を示す。図面に代わる写真。倍率850倍の走査型電子顕微鏡写真。

【図9】実施例6で観察されたイットリウムアルミニウムガーネット粉末の粒子構造を示す。図面に代わる写真。倍率850倍の走査型電子顕微鏡写真。

【図10】実施例10で観察されたイットリウムアルミニウムガーネット粉末の粒子構造を示す。図面に代わる写真。倍率850倍の走査型電子顕微鏡写真。

【図11】実施例12で観察されたジスプロシウム置換イットリウムアルミニウムガーネット粉末の粒子構造を示す。図面に代わる写真。倍率4250倍の走査型電子顕微鏡写真。

【図12】比較例1で観察された酸化物粉末の粒子構造を示す。図面に代わる写真。倍率1720倍の走査型電子顕微鏡写真。

【図13】比較例1の酸化物粉末の粒度分布を表す。

【図14】実施例16で観察されたジスプロシウムアルミニウムガーネット粉末の粒子構造を示す。図面に代わる写真。倍率4250倍の走査型電子顕微鏡写真。

【図15】比較例5で観察された酸化物粉末の粒子構造を示す。図面に代わる写真。倍率4250倍の走査型電子顕微鏡写真。

【図16】実施例17で観察されたイットリウム鉄ガー

(16)

ネット粉末の粒子構造を示す。図面に代わる写真。倍率4250倍の走査型電子顕微鏡写真。

【図17】比較例6で観察された酸化物粉末の粒子構造を示す。図面に代わる写真。倍率1720倍の走査型電子顕微鏡写真。

【図18】実施例18で観察されたガドリウム鉄ガーネット粉末の粒子構造を示す。図面に代わる写真。倍率850倍の走査型電子顕微鏡写真。

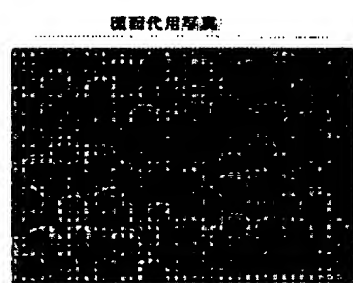
【図19】比較例7で観察された酸化物粉末の粒子構造

を示す。図面に代わる写真。倍率4250倍の走査型電子顕微鏡写真。

【図20】実施例20で観察された酸化イットリウム酸化ジルコニウム固溶体粉末の粒子構造を示す。図面に代わる写真。倍率8500倍の走査型電子顕微鏡写真。

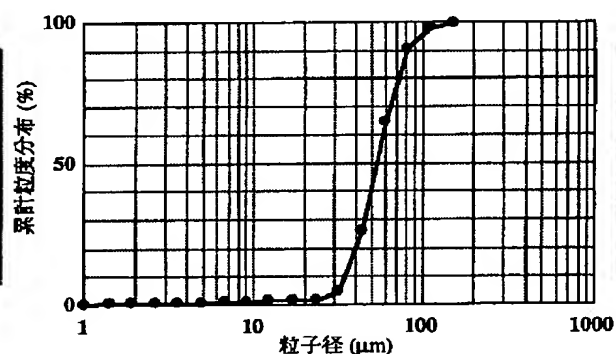
【図21】比較例9で観察された酸化イットリウム酸化ジルコニウム固溶体粉末の粒子構造を示す。図面に代わる写真。倍率4250倍の走査型電子顕微鏡写真。

【図1】

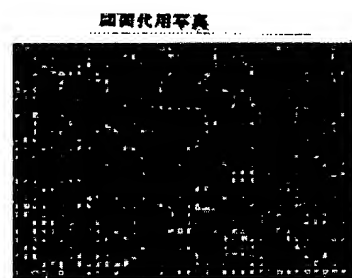


写真

【図2】



【図4】

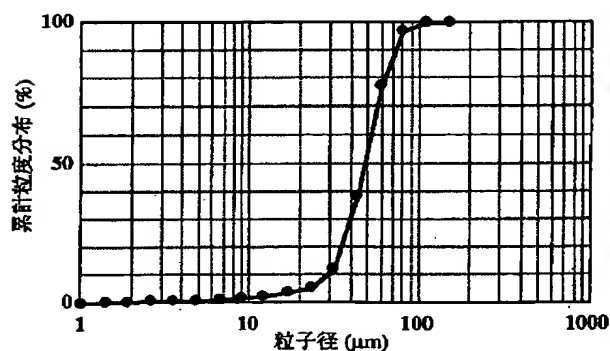


写真

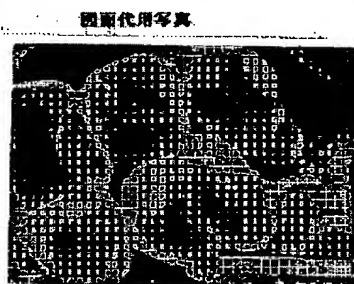
【図3】



【図5】



【図7】

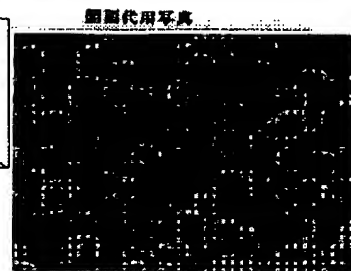
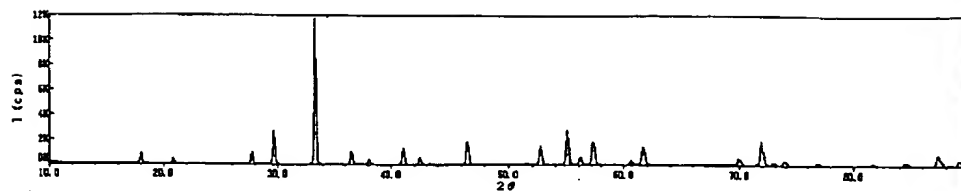


写真

(17)

【図6】

【図8】



【図9】

【図10】



写 真

【図11】



写 真

写 真

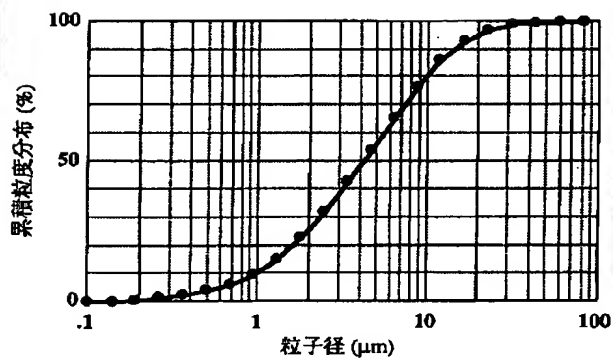
【図12】



写 真

【図13】

【図15】

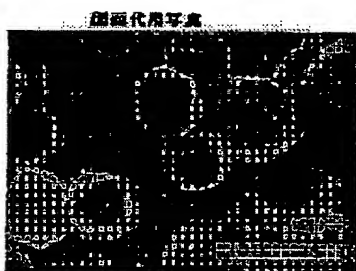


写 真

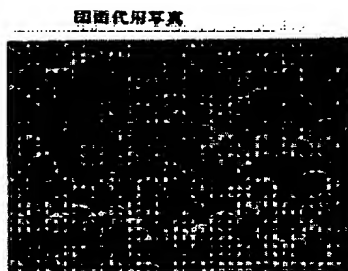
写 真

(18)

【図14】



【図16】

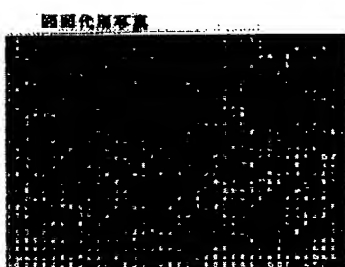


【図17】



写真

【図18】



写真

【図19】



写真

【図20】



写真

【図21】



写真

写真

写真

(19)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 31/00				
37/00				
45/00				
49/00		D		
C 0 8 K 3/22	K A E			
9/02	K C N			
// C 0 1 G 1/00		B		
C 0 4 B 35/628				

(31) 優先権主張番号 特願平5-307425
(32) 優先日 平5(1993)11月12日
(33) 優先権主張国 日本(JP)